

(5)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(10)
(21)
(22)
(31)**Offenlegungsschrift 26 44 193**

Aktenzeichen: P 26 44 193.0
Anmeldetag: 30. 9. 76
Offenlegungstag: 6. 4. 78

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31) -

(54)

Bezeichnung: Vernetzer und Härtungskatalysatoren enthaltende pastöse Massen als Komponente für bei Raumtemperatur vulkanisierbare Polysiloxanelastomere

(71)

Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

(72)

Erfinder: Goller, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 5072 Schildgen; Schulz, Hans-Hermann, 5623 Leichlingen; Leusner, Bernhard, Dr., 5090 Leverkusen

Patentansprüche

1. Vernetzer und Härtungskatalysatoren enthaltende pastöse Massen für bei Raumtemperatur vulkanisierbare Organopolysiloxane, bestehend im wesentlichen aus Vernetzungsmittel, Härtungskatalysator und Verdickungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungsmittel zu 3-40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der pastösen Masse, aus aktiver, hydrophiler Kieselsäure besteht.
2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis zu 40 Gew.-% inaktive Füllstoffe enthält.
3. Bei Raumtemperatur vulkanisierbare Siliconkautschuk-systeme enthaltend eine Masse gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2.

Zentralbereich
Patente, Marken
und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Br/AB

29. Sept. 1976

Vernetzer und Härtungskatalysatoren enthaltende pastöse
Massen als Komponente für bei Raumtemperatur vulkanisierbare
Polysiloxanelastomere

Die Erfindung betrifft pastöse Massen von dünnflüssiger bis fester, knetbarer Konsistenz, bestehend im wesentlichen aus Kieselsäure-, Polykieselsäureester oder Silanvernetzungsmitteln, Härtungskatalysatoren und aktiver hydrophiler Kiesel säure als vernetzende Komponente für bei Raumtemperatur auf Basis der Silanol-Kondensation vulkanisierbare Siliconkautschuke.

Es ist seit längerer Zeit bekannt, Siliconkautschukmischungen, die als Polymerkomponente ein Hydroxyl-haltiges Polyorganosiloxan aufweisen, durch Zugabe eines Kieselsäureesters und eines Härtungskatalysators in Gegenwart von Wasser, das entweder der Mischung zugesetzt oder in Form von Luftfeuchtigkeit Zugang findet, bei Raumtemperatur zu vulkanisieren. Diese Produkte sind von großer wirtschaftlicher Bedeutung z.B. im Formenbau, für Einbettungen, Beschichtungen und ähnliche Anwendungen. Sie gehören zu den bei Raumtemperatur vulkanisierbaren 2-Komponenten-Siliconkautschuken, da die Vernetzer und Kondensationskatalysator-enthaltende Komponente erst kurz vor Gebrauch mit der zweiten Komponente, der Polymerkomponente, abgemischt wird.

Le A 16 405

809814/0163

Für diese 2-Komponenten-Silikonkautschuke besteht schon seit geraumer Zeit der Wunsch, auch die Vernetzer und Härtungskatalysator-enthaltende Komponente in pastenförmiger Konsistenz einzusetzen, da man dann z.B. die Möglichkeit hat, durch Wahl der entsprechenden Tubenöffnungen die für die 2-Komponenten-Masse nötigen Mengenverhältnisse durch gleiche "Stranglängen" von Polymer- und Vernetzer-Komponente einzustellen, was eine genauere und einfachere Dosierung gegenüber dem Zusatz einer flüssigen zweiten Komponente bedeutet, und auch eine einfachere und bessere Durchmischung beider Komponenten ermöglicht.

Es hat bisher nicht an Versuchen gefehlt, das Problem der Herstellung und Verwendung eines pastenförmigen Vernetzers technisch und in wirtschaftlich vertretbarer Art und Weise zu lösen.

In der DT-AS 1 153 169 werden pastöse 2-Komponenten-Silikonkautschukmischungen beschrieben. Dabei handelt es sich um ein beidseitig Hydroxy-endgestopftes Polydimethylsiloxan, einen Vernetzer - wobei es sich um ein Hydrogensilan-haltiges Silicon oder um einen Kieselsäureester handeln kann - und Füllstoff. Die zweite Komponente enthält einen Kondensationskatalysator, ein durch Triorganosiloxy-Gruppen-endgestopftes Diorganopolysiloxan und ebenfalls Füllstoff. Diese Zusammensetzung hat den Nachteil, daß die das vulkanisierbare, Hydroxyl-endgestoppte Polydiorganosiloxan und den Vernetzer enthaltende Mischung in ihrer Wirkung als Vernetzer bei Lagerung merklich nachläßt.

In der DT-OS 1 669 940 wird ein Verfahren zur Herstellung von elastomerer Formkörpern auf Organopolysiloxangrundlage mit hoher Einreiß- und Schälfestigkeit beschrieben, das u.a. die Verwendung von pastösen Vernetzern umfaßt, bestehend

aus einem Triorganosilylgruppen enthaltenden Dimethylsiloxanöl, hydriertem Rizinusöl, Zinn-haltigem Kondensationskatalysator und festem Calciumcarbonat. Diese Mischung besitzt jedoch den Nachteil, daß sich Calciumcarbonat beim Lagern absetzt.

Die Verwendung von hydrophobem, feinstteiligem Siliciumdioxid als Verdickungsmittel für pastenförmige Vernetzer, die außerdem als wesentliche Bestandteile noch das Vernetzungsmittel und den Kondensationskatalysator enthalten, wird in der DT-OS 2 313 218 beschrieben. Dieses Verfahren macht es naturgemäß erforderlich, das verwendete feinstteilige Siliciumdioxid vor der Verwendung in der Paste zu hydrophobieren, beispielsweise durch Behandlung mit Organoalkoxysilanen oder Hexaorganodisilazanen. Darüber hinaus ist der Bedarf an hydrophobierte Füllstoff relativ groß, da die Fähigkeit zur Ausbildung der pastenförmigen Konsistenz naturgemäß durch die Hydrophobierung abnimmt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Vernetzer und Härtungskatalysatoren enthaltende pastöse Masse für bei Raumtemperatur vulkanisierbare Organopolysiloxane, bestehend im wesentlichen aus Vernetzungsmittel, Härtungskatalysator und Verdickungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungsmittel zu 3-40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der pastösen Masse, aus aktiver, hydrophiler Kieselsäure besteht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die geschilderten Nachteile des Standes der Technik wie mangelnde Lagerstabilität, Absetzen des Verdickungsmittel oder zusätzlicher Hydrophobierungsschritt nicht auftreten bzw. nicht erforderlich sind, wenn man einer Mischung aus im wesentlichen Kiesel säure-, Polykiesel säureester oder Silanvernetzungsmittel und Härtungskatalysator in dem genannten Mengenanteilsbereich hydrophile aktive Kieselsäure zusetzt.

Der Vernetzerpaste mit hydrophiler aktiver Kieselsäure können zusätzlich bis zu 40 % inaktiver Füllstoff zugesetzt werden.

Beispiele für inaktive Füllstoffe sind: Quarzmehl, Calciumcarbonat, Calciumsilicat, gebrannter Gips, Titandioxid, Diatomeenerde, Asbest und Pigmente.

Vernetzer und Härter können vor der Verwendung aktiviert werden, indem man sie zusammen erhitzt.

Als weitere Additive können für Siliconkautschukpasten gebräuchliche inerte Substanzen wie z.B. weichmachende Triorganosilyl-endgestoppte Polydimethylsiloxane, Paraffinöle, Paraffinfette - hier insbesondere "Vaseline"®, Rizinusöl und Farbstoffe bzw. Pigmente Verwendung finden.

Bleibt man bei dem Zusatz an hydrophiler aktiver Kieselsäure unter 3 %, so ist die Pastenmischung ohne den Zusatz weiterer fester Verdickungsmittel zu weich. Fügt man zusätzlich inaktive Füllstoffe hinzu, so kann man zwar eine ausreichend gute Pastenkonsistenz erhalten, doch der im Vergleich zum aktiven Füllstoffanteil zu große Gehalt an inaktivem Füllstoff führt bei Lagerung zu Bodensätzen. Geht man bei der Pastenherstellung über den Anteil von 40 % an hydrophiler aktiver Kieselsäure hinaus, so kann eine gut handhabbare Pastenkonsistenz nicht mehr erhalten werden.

Bei den eingesetzten Organopolysiloxanen handelt es sich vornehmlich um Hydroxylgruppen-haltige Polydiorganosiloxane.

Diese können mit beliebigen der bekannten einwertigen Kohlenwasserstoff- oder halogenierten Kohlenwasserstoffresten substituiert sein, z.B. mit Alkylresten mit 1-8 C-Atomen, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl, mit Alkenylresten mit 1-8 C-Atomen wie Vinyl, Allyl, Butenyl, mit halogenierten Alkylresten wie Chlorpropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, mit Cycloalkylresten wie Cyclobutyl,

Cyclopentyl und Cyclohexyl, ferner mit aromatischen Resten wie Phenyl, Tollyl, Xylyl und Naphthyl oder halogenaromatischen Resten wie Chlorphenyl und Chlornaphthyl sowie mit Alkylarylresten wie Benzyl und Phenyläethyl.

Die Diorganopolysiloxane können außer den Diorganosiloxy-Einheiten (R_2SiO) noch Triorganosiloxy- $(R_3SiO_{0,5})$, Monoorganosiloxy- $(RSiO_{1,5})$ - und nicht substituierte Siliciumdioxid- (SiO_2) Einheiten enthalten.

Als vernetzende Substanzen können O-Kieselsäure-, Polykieselsäureester oder substituierte Silanvernetzer eingesetzt werden. Beispiele für O-Kieselsäureester sind O-Kieselsäuremethylethyl-, -äthyl-, -n-propyl-, isopropyl-, -chloräthyl-, -octyl-, allyl-, -hexenyl-, -cyclohexyl-, -phenyl-, -benzyl-, -chlorphenyl- und gemischt alkylierte O-Kieselsäureester wie O-Kieselsäuredimethyl-diäthylester. Beispiele für die durch partielle Hydrolyse und Kondensation bzw. durch Temperung der oben aufgeführten O-Kieselsäureester entstehenden Polykieselsäureester sind Methyl-, Äthyl- und n-Propylpolysilicat.

Beispiele für Silanvernetzungsmittel sind Methyltrimethoxysilan, Methyltriäthoxysilan, Äthyltrimethoxysilan, Äthyltriäthoxysilan, n-Propyltrimethoxysilan, n-Propyltriäthoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriäthoxysilan und Methyltriacetoxysilan.

Die Menge der zuzusetzenden Vernetzerverbindung beträgt 0,1 bis 10 Gew.-Teile pro 100 Gewichtsteile Polyorganosiloxan.

Als Härtungskatalysatoren können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren alle Katalysatoren verwandt werden, die die Silanolkondensation, die Reaktion von Silanol mit Alkoxy oder

anderen durch Wasser hydrolysierbaren Gruppen sowie die Hydrolyse von an Silicium gebundenen Alkoxy oder anderen Gruppen fördern.

Beispiele hierfür sind die Metallsalze organischer Monocarbonsäuren, die als Metall Blei, Zinn, Zirkon, Antimon, Eisen, Cadmium, Calcium, Barium, Mangan, Wismut oder Titan enthalten können, wie Dibutylzinndilaurat, Di-butylzinndiacetat, Zinn-II-octoat, Eisenoctoat, Blei-laurat, Kobaltnaphthenat, Tetrabutyltitanat, Tetra-octyl-titanat und Tetraisopropyltitanat. Ferner Amine wie n-Hexylamin, Cyclohexylamin, Aminsalze wie Hexylaminhydrochlorid, Butylaminacetat und Guanidin-di-äthylhexoat. Carbonsäuresalze von Zinn sind als Katalysatoren bevorzugt. Der Zusatz an Härtungskatalysator beträgt zwischen 0,1 und 10 %, bezogen auf das eingesetzte Organopolysiloxan.

Das als festes Verdickungsmittel eingesetzte hydrophile aktive Siliciumdioxid hat eine Oberfläche nach BET von 35-600 m²/g, vorzugsweise von 40 bis 300 m²/g. Das Siliciumdioxid kann z.B. durch Verbrennen von Silanen, z.B. von Siliciumtetrachlorid oder Trichlorsilan in der Gasphase als "Aerogel" hergestellt werden. Diese Aerogele sind im Handel erhältlich; sie werden z.B. unter der Bezeichnung "Aerosil" oder "Cabosil" angeboten. Außer pyrogen hergestelltem aktivem hydrophilem Siliciumdioxid können noch solche Füllstoffe erfindungsgemäß verwandt werden, die durch Entwässern von Kieselsäurehydrogelen oder durch Fällung von wässriger Kieselsäurelösung hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß aus Kieselsäure-, Polykieselsäure oder Silanvernetzungsmitteln, Härtungskatalysatoren, hydrophilen aktiven Kieselsäuren und gegebenenfalls anderen Bestandteilen wie z.B. Öl- oder wachsartige Paraffine wie z.B. "Vaseline" bestehende Vernetzerpaste kann

durch Abmischung der Komponenten z.B. in einem Kneter hergestellt werden. Ein einfaches Verfahren der Handhabung dieser Vernetzerpaste bei der Durchführung der Vulkanisation ist gegeben, wenn man sowohl die Vernetzerpaste als auch die Polymerpaste jeweils in Tuben abfüllt und die Durchmesser der Tubenöffnungen so wählt, daß jeweils gleiche "Stranglängen" der aus den Tuben ausgepreßten Pasten dosiert werden können. Auf 100 Teile Polymerpaste entfallen zwischen 3 und 40 Gewichtsteile Vernetzerpaste.

Die erfindungsgemäßen pastösen Vernetzer können zusammen mit Hydroxyl-haltigen Polyorganosiloxanen und andere Bestandteile enthaltenden Polymermischungen dort überall eingesetzt werden, wo Zweikomponentensilikonkautschuke Verwendung finden, z.B. im Formenbau. Bevorzugtes Anwendungsgebiet sind Zahnabdrücke.

Anhand der folgenden Beispiele soll die vorliegende Erfindung noch näher erläutert werden:

Beispiel 1

In einem Laborkneter von 0,75 l Inhalt mit Sigma-Schaufeln gibt man in dieser Reihenfolge 200 g Vaseline, 40 g Aerosil 130 (pyrogene Kieselsäure der Fa. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. Roessler, Frankfurt/M., Deutschland¹⁾, 88 g Hexamethoxydisiloxan und 72 g Dibutylzinndilaurat. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird 3 Stunden bei Zimmertemperatur gemischt. Die erhaltene Paste füllt man zweckmäßigerweise sofort in Tuben ab.

Beispiel 2

300 g Tetraäthoxysilan und 300 g Dibutylzinndilaurat werden in einem 1 l-Kolben mit Rührer und Stickstoffanschluß bei 120°C gerührt. In den Laborkneter von Beispiel 1 gibt man in dieser Reihenfolge 140 g Vaseline, 40 g Aerosil 130, 40 g Sikron 6000 (Quarzmehl der Quarzwerke GmbH, 5020 Frechen, Deutschland) und 180 g der obigen Vernetzer/Härter-Mischung. Man verfährt dann weiter wie unter Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 3

Wie unter Beispiel 1 beschrieben, stellt man aus 140 g Vaseline, 84 g Aerosil OX 50 (pyrogene Kieselsäure der Fa. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. Roessler, mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von $50\pm15 \text{ m}^2/\text{g}$); 8 g Titandioxid und 168 g der Vernetzer/Härter-Mischung aus Beispiel 2 eine Paste her.

¹⁾ mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von $130\pm25 \text{ m}^2/\text{g}$

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

In den Laborkneter von Beispiel 1 werden in dieser Reihenfolge 100g Vaseline, 164 g Aerosil OX 50, 8 g Titandioxid und 128 g der Vernetzer/Härter-Mischung aus Beispiel 2 gegeben und 3 Stunden bei Raumtemperatur gemischt. Die erhaltenen Masse ist sehr zäh.

Beispiel 5

In einem 3 l-dickwandigen Glaszyylinder mit Metallrührer werden 180 g eines Hydroxy-endgestoppten Polydimethylsiloxans der Viskosität 800 cP und 170 g eines Hydroxy-endgestoppten Polydimethylsiloxans der Viskosität 22000 cP auf 100°C erhitzt.

Unter Rühren setzt man zunächst 60 g Quarzmehl Sikron 6000 hinzu, röhrt 10 min. und versetzt dann nach und nach mit 590 g gebranntem Gips. Man röhrt dann noch 1 Stunde bei 100°C und zwei weitere Stunden ohne Wärmezufuhr.

Beispiel 6

In einem 2 l-dickwandigen Glaszyylinder mit Metallrührer werden Hydroxy-endgestoppte Polydimethylsiloxane, und zwar 700 g der Viskosität 1000 cP und 300 g mit 2000 cP, 150 g Calciumsilicat und 50 g gebrannter Gips zusammengegeben und zwei Stunden verröhrt.

Beispiel 7 - 11 (Vulkanisationen)

Jeweils 10 g Polymermischung nach Beispiel 5 oder 6 werden mit bis zu 2 g Vernetzerpaste nach Beispiel 1-4 innig vermischt. Ein Teil wird nach einer Minute in eine kleine

M

Metallkappe überführt; man streift zu einer glatten Oberfläche ab und gibt die Metallkappe mit der Vulkanisationsmischung in einen Thermostaten mit Wasser von 37°C. Man mißt die Härte der Vulkanisate in Shore A jeweils nach 4'30", 6', 8' und 10', und zwar unmittelbar nach Herstellung der Vernetzerpaste und nach deren Lagerung.

Mit einem anderen Teil der Abmischung aus Polymermischung und Vernetzerpaste prüft man das Verarbeitungsverhalten durch Ausführung des sogenannten "Digitaltestes". Man nimmt hierzu einen Teil der Abmischung zwischen Daumen und Zeigefinger und bewegt beide gegeneinander, bis die Vulkanisationsmischung "abreißt". Die Zeit vom Beginn des Abmischens bis zum "Abreißen" ist der Digitaltest.

Die folgende Tabelle enthält Vulkanisationsergebnisse von Abmischungen, die sofort nach Herstellung der Vernetzerpaste bzw. nach 12-monatiger Lagerung ermittelt wurden.

2644193

- 10 -

Tabelle

A 16 405

Beispiel Nr.	Vernetzer aus Beisp.-Nr.	Menge Vernetzer in g	Polymer aus Beisp.-Nr.	Digitaltest			Shore A nach 6'			Shore A nach 8'			Shore A nach 10'		
				n.sofort	nach 12 Monaten	sofort	n.12.M.	sofort	n.12.M.	sofort	n.12.M.	sofort	n.12.M.	sofort	
7	1	1	5	2'45"	2'42"	9	11	17	17	24	23	27	28		
8	2	0,8	5	2'35"	2'38"	18	17	26	24	32	30	34	33		
9	3	1	5	2'35"	2'33"	20	20	25	24	27	26	29	28		
10	3	2	6	2'45"	2'40"	32	32	41	41	44	45	47	49		
11	4	1	5	5'	5'	0	0	4	6	22	23	29	26		

- 11 -

809814/0163